

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217525

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-33678

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月30日

(71) 出願人

000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地 2 丁目11番24号

(72) 発明者

別所 啓一

東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者

樋上 誠

東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者

金森 太郎

東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系インク

(57) 【要約】

【課題】 インクの滲みが少なく、耐水性に優れ、かつインクの定着性にも優れ、特にインクジェット記録用のインクなどに有用な水系インクを提供すること。

【解決手段】 1) ジェン系化合物を構成ユニットとして含む重合体もしくは共重合体あるいはそれらの水素添加物を、スルホン化して得られるポリマーの乳化物、および 2) 染料あるいは顔料から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする水系インク。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1) ジエン系化合物を構成ユニットとして含む重合体もしくは共重合体あるいはそれらの水素添加物を、スルホン化して得られるポリマーの乳化物、および

2) 染料あるいは顔料から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする水系インク。

【請求項 2】 ジエン系化合物を構成ユニットとして含む重合体もしくは共重合体あるいはそれらの水素添加物をスルホン化して得られるポリマーを、染料あるいは顔料の存在下に水に乳化分散したものであることを特徴とする請求項 1 記載の水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクの滲みが少なく、印刷物の耐水性および定着性の優れた水系インクに関するものであり、特にインクジェット記録用インクとして有用な水性インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 紙などの基材にインクジェット方式により記録する方法は、コンピューター等のプリンターなどに採用され近年急速に普及している。インクジェット方式による記録方式はインクの微少液滴を飛翔させて紙や高分子シートなどの記録シートに付着させ、画像、文字などの記録を行うもので、高速、低騒音であり、多色化が可能であり、記録パターンの融通性が大きく、現像一定着が不要などの特徴がある。さらに、多色インクジェット記録方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録を得ることが可能である。代表的なプリンター装置の一つであるインクジェットプリンターに使用されるインクには、ノズルにインクが目詰まりすることを防ぐために、通常水に溶解する水溶性染料が用いられている。水溶性染料を用いることにより、インクはノズルに目詰まりしにくくなるが、その反面、印刷物の耐水性に問題があった。従って、印刷物の耐水性を向上させるためには、インクの組成が重要となる。従来、耐水性を向上させるために、水溶性染料の代わりに顔料を用いたり（特開平 4-28776）、非水系媒体を用いたり（特開平 4-26147）、耐水性の優れた染料を用いたり（米国特許第 4963189 号）すること等が提案されている。しかしながら、インクとして顔料を用いた場合には、紙や OHP シートなどへのインクの定着が不十分であり、記録保存性が悪いという問題があった。また、非水溶剤を用いることにより、ある程度耐水性は向上するが、環境汚染の問題が生じる。その他の提案も、インクの滲み防止、印刷物の耐水性、定着性、印字特性という点で、まだまだ十分でないという問題があり、さらに優れた水系インクの登場が望まれていた。

（特開平 4-26147）、耐水性の優れた染料を用いたり（米国特許第 4963189 号）すること等が提案されている。しかしながら、インクとして顔料を用いた場合には、紙や OHP シートなどへのインクの定着が不十分であり、記録保存性が悪いという問題があった。また、非水溶剤を用いることにより、ある程度耐水性は向上するが、環境汚染の問題が生じる。その他の提案も、インクの滲み防止、印刷物の耐水性、定着性、印字特性という点で、まだまだ十分でないという問題があり、さらに優れた水系インクの登場が望まれていた。

【0003】

【発明が解決使用とする課題】 本発明の目的は、インクの滲みがなく、印刷物の耐水性、定着性に優れかつ印字特性に優れた水系インクを提供することであり、特に、インクジェット用水系インクを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、1) ジエン系化合物を構成ユニットとして含む重合体もしくは共重合体あるいはそれらの水素添加物を、スルホン化して得られるポリマーの乳化物、および 2) 染料あるいは顔料から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする水系インクを提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用されるジエン系（共）重合体あるいはその水素添加物（以下「水添物」ともいう）のスルホン化物は、ジエンモノマーを必須成分とするジエン系（共）重合体（以下「ベースポリマー」ともいう）あるいはその水添物をスルホン化することによって得られる。ベースポリマーに使用されるジエンモノマーとしては、炭素数 4～10 のジエン系化合物が好ましく、より好ましくは炭素数 4～8、さらに好ましくは炭素数 4～6 のジエン系化合物である。

【0006】 ジエンモノマーの具体例としては、例えば、1, 3-ブタジエン、1, 2-ブタジエン、1, 2-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ペンタジエン、イソブレン、1, 2-ヘキサジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 2-ヘプタジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 3-ヘプタジエン、2, 5-ヘプタジエン、3, 4-ヘプタジエン、3, 5-ヘプタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのほか、分岐した炭素数 4～7 の各種脂肪族あるいは脂環族ジエン類が挙げられ、1 種単独でまたは 2 種以上を併用して用いることができる。特に好ましいのは 1, 3-ブタジエン、イソブレンである。

【0007】 これらのジエンモノマー以外に、他のモノマーを併用することもできる。他のモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族モノマー、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノあるいはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物、（メタ）アクリロニトリル

などのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの不飽和化合物が挙げられる。これら他のモノマーは、1種単独でまたは2種以上併用して用いることができる。これら他のモノマーのうち好ましくはスチレンである。これら他のモノマーを併用する場合には、ジエンモノマーの使用量は、好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上、特に好ましくは5重量%以上である。0.5重量%未満では、スルホン化して得られるスルホン化物中に導入されるスルホン酸(塩)基含量が低くなる場合があり好ましくない。

【0008】ベースポリマーは、ジエンモノマーおよび必要に応じて他のモノマーを、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシaid、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤、あるいはn-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、金属ナトリウムなどのアニオン重合開始剤の存在下、必要に応じて公知の溶剤を使用して、通常、-100~150℃、好ましくは0~130℃で、(共)重合を行うことにより得られる。

【0009】また、ベースポリマーとしては、ジエン系(共)重合体スルホン化物の前駆体であるベースポリマーのジエンモノマーに基づく残存二重結合の一部あるいは全部を水添して使用することもできる。この場合、公知の水添触媒が使用可能で、例えば、特開平5-222115号公報に記載されているような触媒、方法が挙げられる。ベースポリマーを水添後、後述する方法でスルホン化することもできるが、該(共)重合体をスルホン化したのち、水添してもよい。

【0010】本発明に使用されるベースポリマーは、ランダム型でもAB型あるいはABA型などのブロック型の共重合体でも特に制限なく使用できる。好ましいベースポリマーとしては、例えば、イソプレン単独重合体、ブタジエン単独重合体、イソプレン-スチレンランダム共重合体、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-スチレン-ブタジエン三元ブロック共重合体およびこれら(共)重合体の水添物、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが挙げられる。これらのうち、さらに好ましいのは、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-スチレン-ブタジエン三元ブロック共重合体、およびこれらの水添物などの芳香族系重合体ユニットと共役ジエン系重合体ユニットとを有するブロック共重合体およびこれらの水添物である。

【0011】ジエンモノマーを必須成分とするベースポリマーあるいはその水添物のポリスチレン換算の重量平均分子量(以下「Mw」という)は、好ましくは1,000~1,000,000、さらに好ましくは3,000~500,000、特に好ましくは5,000~400,000である。Mwが1,000未満であると、インクのバインダーとしての機能が低下し、耐水性、定着性に問題が生じる場合があり、一方、1,000,000を超えると、スルホン化時にゲル化する等の問題が生じる場合がある。

【0012】本発明のジエン系(共)重合体スルホン化物は、上記ベースポリマーを、公知の方法、例えば日本科学会編集、新実験講座(14巻III、1773頁)あるいは、特開平2-227403号公報などに記載された方法でスルホン化して得られる。すなわち、上記ベースポリマーは、該ポリマー中のジエンユニットの二重結合部分をスルホン化剤を用いて、スルホン化することができる。このスルホン化の際、二重結合は開環して単結合になるか、あるいは二重結合は残ったまま、水素原子がスルホン酸(塩)と置換することになる。なお、他のモノマーを使用した場合には、二重結合部分がジエンユニット部分以外にも、芳香族ユニットがスルホン化されてもよい。この場合のスルホン化剤としては、好ましくは無水硫酸、無水硫酸と電子供与性化合物との錯体のほか、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩(Na塩、K塩、Li塩など)などが使用される。

【0013】ここで、電子供与性化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類；ピリジン、ピペラジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類；ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどのスルフィド類；アセトニトリル、エチルニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル化合物などが挙げられ、このうちでもN,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサンが好ましい。

【0014】スルホン化剤の量は、ベースポリマー中のジエンユニットと芳香族ユニットのトータル1モルに対して、通常、無水硫酸換算で0.005~1.5モル、好ましくは0.01~1.0モルであり、0.005モル未満では、目的とするスルホン化率のものが得られないため、種々の性能が発現できず、一方、1.5モルを超えると、未反応の無水硫酸が多くなり、アルカリで中和したのち、多量の硫酸塩を生じ、純度が低下する。

【0015】このスルホン化の際には、無水硫酸などのスルホン化剤に不活性な溶媒を使用することもでき、この溶媒としては例えばクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；液体二酸化イオウ、ブ

ロバン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤が挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。このスルホン化の反応温度は、通常、 $-70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であり、 -70°C 未満ではスルホン化反応が遅くなり経済的でなく、一方 200°C を超えると副反応を起こし、生成物が黒色化あるいは不溶化する場合がある。

【0016】本発明のジエン系（共）重合体のスルホン化物は、この生成物に水または塩基性化合物を作用させることにより得られる。この塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩；メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、アミルリチウム、プロピルナトリウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機金属化合物；アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、アニリン、ジメチルエタノールアミン、ピペラジンなどのアミン類；ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、亜鉛などの金属化合物を挙げることができる。これらの塩基性化合物は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。これらの塩基性化合物の中では、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化リチウムが好ましい。

【0017】塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは1.3モル以下である。この反応の際には、上記塩基性化合物を水溶液の形で使用することもでき、あるいは塩基性化合物に不活性な有機溶媒に溶解して使用することもできる。この有機溶媒としては、上記スルホン化に使用される各種の有機溶媒のほか、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類などが挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0018】塩基性化合物を水溶液または有機溶媒溶液として使用する場合には、塩基性化合物濃度は、通常、1～70重量%、好ましくは10～50重量%程度である。また、この反応温度は、通常、 $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で行われ、また常圧、減圧あるいは加圧下のいずれでも実施することができる。さらに、この反応時間は、通常、0.1～24時間、好ましくは0.5～5時間である。

【0019】以上のようなジエン系（共）重合体のスルホン化物のスルホン酸（塩）基含量は、通常、0.1～3.5mmol/g、好ましくは0.2～3mmol/gである。0.1mmol/g未満では、後述するように、水への乳化物の粒径が大きくなるため好ましくなく、一方、3.5mmol/gを超えると、耐水性が低下し好ましくない。このような本発明のジエン系（共）重合体スルホン化物の構造は、赤外線吸収スペクトルによってスルホン基の吸収より確認でき、これらの組成比は元素分析などにより知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトルにより、その構造を確認することができる。

【0020】このようにして合成されたジエン系（共）重合体のスルホン化物は、水に乳化させたもの（以下、乳化過程を「再乳化」ともいう）を使用する。再乳化の方法は、上記スルホン化物あるいは、中和前の生成物の有機溶剤溶液を、水あるいは前記アルカリ化合物と攪拌・混合し、乳化させたのち、水を残したまま有機溶剤を除去することにより得られる。この再乳化は、一般的な方法が採用でき、上記スルホン化物の有機溶剤溶液中に攪拌しながら水を添加する方法、攪拌しながらスルホン化物の有機溶剤溶液を水中に添加する方法、水とスルホン化物の有機溶剤溶液を同時に添加して攪拌する方法など、特に制限はない。

【0021】ここで、再乳化に使用する有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤などが使用される。これら溶剤は、単独で使用しても、2種以上併用して使用してもよい。

【0022】再乳化の際に用いられる上記有機溶剤の使用量は、スルホン化物100重量部に対し、好ましくは、20～50重量部、さらに好ましくは50～200重量部である。20重量部未満では、安定な再乳化物が得られず、一方、50重量部を超えると、生産性が悪くなる。また、再乳化の際に用いられる水の使用量は、スルホン化物100重量部に対し、好ましくは、50～100重量部、さらに好ましくは100～500重量部である。50重量部未満では、安定な再乳化物が得られず、一方、100重量部を超えると、生産性が悪くなる。

【0023】なお、再乳化に際しては、界面活性剤を併用することもできる。この界面活性剤としては、ポリオ

キシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテルなどの非イオン系界面活性剤、オレイン酸塩、ラウリン酸塩、ロジン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、オクチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルピリジジニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの界面活性剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。上記界面活性剤は、スルホン化物の有機溶剤溶液中に溶解あるいは分散させて使用しても、水中に溶解あるいは分散させて使用してもかまわない。上記界面活性剤の使用量は、ジエン系（共）重合体スルホン化物100重量部に対し、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。15重量部を超えると、スルホン化物エマルジョン（再乳化物）の純度が低下する。

【0024】また、系内のpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物、塩酸、硫酸などの無機酸を添加することもできる。また、少量であれば、水以外の有機溶剤などを併用することもできる。上述したジエン系（共）重合体のスルホン化物エマルジョンと、後述する染料あるいは顔料等を混合して本発明の水溶性インクを得ることができる。

【0025】インク性能上さらに好ましい方法は、染料あるいは顔料存在下で、スルホン化ポリマーの再乳化を行う方法である。すなわち、上記中和後のスルホン化ポリマーおよび染料あるいは顔料を有機溶剤に溶解もしくは分散させた後、水中に攪拌しながら再乳化する方法、あるいは、上記中和前のスルホン化ポリマーの有機溶剤溶液に染料あるいは顔料を溶解し、塩基性化合物が含まれる水中で再乳化する方法などが挙げられ、必要に応じた様々な乳化方法で調整できる。これらの場合にも、前述した乳化剤、塩基性化合物、有機溶剤などは同じように使用できる。染料あるいは顔料の存在下で、スルホン化ポリマーを乳化することにより、染料あるいは顔料が、スルホン化ポリマーミセル中に取り込まれ易くなったり、スルホン化ポリマーへ吸着しやすくなるなどの理由から、耐水性、定着性、印字特性などに優れた水系インクが得られる。

【0026】このようにして得られるスルホン化物の再乳化されたエマルジョン（染料あるいは顔料を取り込んだエマルジョンも含む）の粒径は、通常、1～500nm、好ましくは2～100nmである。本発明の水溶性インクにおいては、上記スルホン化ポリマーの乳化物は、インク中に固形分換算で、通常1から50重量%配合され、好ましくは2から30重量%である。1%未満では、印字品質が低下し、50%を超えると、インクとしての保存安定性が低下する場合がある。

【0027】本発明に使用される染料は特に制限なく使用できる。例えば、水性染料、油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料および塩基性染料などを挙げることができるが、好ましくは、油性染料あるいは分散染料である。上記分散染料としては、例えばC. I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 100, 122, 124, 126, 160, 184, 199, 204および224、C. I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118および163、C. I. ディスパーズレッド60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 145, 164, 177, 181, 204, 206, 207, 239, 240, 283, 323, 343, および362、C. I. ディスパーズブルー56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 197, 198, 201, 257, 266, 287, 354, および365、ならびにC. I. ディスパーズグリーン9などが挙げられる。

【0028】上記油性染料としては、例えば、C. I. ソルベント・ブラック3, 7, 27, 29, および34、C. I. ソルベント・イエロー14, 16, 19, 29, 56, 82および162、C. I. ソルベント・レッド1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 51および72、C. I. ソルベント・ブルー2, 11, 70などが挙げられる。上記直接染料としては、例えば、C. I. ダイレクト・ブラック19などが挙げられる。上記酸性染料としては、例えば、C. I. アシド・ブラック2および12、C. I. アシド・イエロー23、C. I. アシド・レッド51, 87および92、C. I. アシド・ブルー1, 9および74などが挙げられる。上記塩基性染料としては、例えば、C. I. ベーシック・イエロー2および11、C. I. ベーシック・レッド1および13、C. I. ベーシック・ブルー5, 7, 9および26などが挙げられる。上記染料は1種単独で用いても2週以上併用して用いることも可能である。

【0029】一方、本発明の水溶性インクに用いられる顔料としては例えば、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料、フタロシアン顔料、ペリレンおよびペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、蛍光顔料等の有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック等が挙げられる。上記顔料は1種単独でも、2種以上併用しても用いることができる。また、上記染料および顔料はそれぞれ単独で使用することもできるし、2種を混合して使用しても何ら問題ない。本発明の水溶性インク中に配合される染料あるいは顔料の濃度は通常1%から30%、好まし

くは 1.5% から 2.5% である。染料あるいは顔料の濃度が 1% 未満では、印字濃度が十分でなく、3.0% を超えると分散物の粒径が増大したり、凝集が生じたりする場合がある。

【0030】本発明の水系インクには、上記スルホン化ポリマー乳化物、染料、顔料、水以外に、公知の添加剤を添加することもできる。例えば、多価アルコールなどの湿潤剤、分散剤、消泡剤、各種界面活性剤等の表面張力調整剤、キレート剤、酸素吸収剤などが添加できる。湿潤剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、カルピトール類などの多価アルコールエーテル類、アセテート類、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、トリエタノールアミンなどの含窒素化合物類などが挙げられる。また、分散剤としては脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤、脂肪族アミン、4級アンモニウム塩、などのカチオン系界面活性剤、ベタイン型化合物などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレン化合物の脂肪酸エステル型などのノニオン系界面活性剤、また、セルロース系高分子、リグニンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-マレイン酸共重合体塩、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0031】本発明の水系インクは特定の物理的性質が満たされることが好ましい。例えば、インクジェット記録に使用されるインクは、適正な粘度と表面張力を有さねばならない。本発明のインクジェット用記録用インクの粘度は、25℃で通常 0.7 cP から 15 cP、好ましくは 1 cP から 10 cP である。また、表面張力は、25℃で通常 20 ダイン/cm から 70 ダイン/cm、好ましくは 25 ダイン/cm から 60 ダイン/cm、さらに好ましくは 30 ダイン/cm から 40 ダイン/cm である。

【0032】本発明の水系インクは、インクジェット記録用として特に有用であるが、他のインクとして、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペンなどの筆記用具のインクとしても使用可能である。

【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。

参考例（スルホン化物の乳化物あるいは染料を包含した乳化物の合成、顔料の調整）；

【0034】参考例 1

① ガラス製反応容器にジオキサン 100 g を入れ、これに無水硫酸 11.8 g を内温を 25℃ に保ちながら添加

し、2時間攪拌して、無水硫酸-ジオキサン錯体を得た。

② スチレン/イソブレン/スチレン 3 元ブロック共重合体（10/80/10 重量比、 $M_w=100000$ ）100 g の THF 溶液（濃度=15%）中に上記①で得られた錯体全量を、内温を 25℃ に保ちながら添加し、さらに 2 時間攪拌を続けた。

③ 水 1200 g、水酸化ナトリウム 7.1 g、ドデシルベンゼンスルホン酸 Na 1 g をフラスコに入れ、内温を 40℃ に保った。この中に、②の溶液全量を 40℃ に内温を保ちつつ 1 時間で滴下した。滴下後、40℃ で 2 時間攪拌した後、減圧蒸留により、水を残しつつ溶剤を除去し、濃度 15% のスルホン化ポリマー乳化物を得た。乳化物の粒径は 30 nm、固形分中のスルホン酸含量は 1.2 mmol/g であった。

【0035】参考例 2

① ガラス製反応容器に 1、2-ジクロロエタン 100 g を入れ、これに無水硫酸 11.8 g を内温を 25℃ に保ちながら添加し無水硫酸の 1、2-ジクロロエタン溶液を得た。

② ブタジエン/スチレン/ブタジエン共重合体（30/40/30、重量比、 $M_w=50000$ ）のジエンユニットの水素添加物（水添率 99%）100 g の 1、2-ジクロロエタン溶液（濃度=15%）中に上記①で得られた無水硫酸溶液全量を、内温を 25℃ に保ちながら、1 時間かけて添加し、さらに 2 時間攪拌を続けた。攪拌後、1、2-ジクロロエタンを減圧下で 500 g 程度除去した後、THF 500 g を添加した。

③ 水 1200 g、水酸化ナトリウム 7.1 g、ドデシルベンゼンスルホン酸 Na 1 g をフラスコに入れ、内温を 40℃ に保った。この中に、②の溶液全量を 40℃ に内温を保ちつつ 1 時間で滴下した。滴下後、40℃ で 2 時間攪拌した後、減圧蒸留により、水を残しつつ溶剤を除去し、濃度 15% のスルホン化ポリマー乳化物を得た。乳化物の粒径は 40 nm、固形分中のスルホン酸含量は 1.0 mmol/g であった。

【0036】参考例 3

① ガラス製反応容器にジオキサン 200 g を入れ、これに無水硫酸 23.6 g を内温を 25℃ に保ちながら添加し、2 時間攪拌して、無水硫酸-ジオキサン錯体を得た。

② スチレン/イソブレン/スチレン 3 元ブロック共重合体（10/80/10 重量比、 $M_w=100000$ ）100 g の THF 溶液（濃度=15%）中に上記①で得られた錯体全量を、内温を 25℃ に保ちながら添加し、さらに 2 時間攪拌を続けた。さらに油性染料である OIL YELLOW 107（オリエント化学工業（株）製）40 g を添加し溶解させた。

③ 水 1200 g、水酸化ナトリウム 7.1 g、ドデシルベンゼンスルホン酸 Na 1 g をフラスコに入れ、内温を

40℃に保った。この中に、②の溶液全量を40℃に内温を保ちつつ1時間で滴下した。滴下後、40℃で2時間攪拌した後、減圧蒸留により、水を残しつつ溶剤を除去し、濃度15%のスルホン化ポリマーおよび染料の乳化物を得た。乳化物の粒径は40nm、固形分中のスルホン酸含量は1.8mmol/gであった。

【0037】参考例4

①ガラス製反応容器に1、2-ジクロロエタン100gを入れ、これに無水硫酸23.1gを内温を25℃に保ちながら添加し無水硫酸の1、2-ジクロロエタン溶液を得た。

② ブタジエン/スチレン/ブタジエン共重合体(30/40/30、重量比、Mw=50000)のジエンユニットの水素添加物(水添率99%)100gの1、2-ジクロロエタン溶液(濃度=15%)中に上記①で得られた無水硫酸溶液全量を、内温を25℃に保ちながら、1時間かけて添加し、さらに2時間攪拌を続けた。攪拌後、1、2-ジクロロエタンを減圧下で500g程度除去した後、THF500gおよび油性染料であるOIL BLACK HBB(オリエント化学工業(株)製)40gを添加し、溶解した。

③ 水1200g、水酸化ナトリウム7.1g、ドデシルベンゼンスルホン酸Na1gをフラスコに入れ、内温を40℃に保った。この中に、②の溶液全量を40℃に内温を保ちつつ1時間で滴下した。滴下後、40℃で2時間攪拌した後、減圧蒸留により、水を残しつつ溶剤を除去し、濃度15%のスルホン化ポリマーおよび染料乳化物を得た。乳化物の粒径は40nm、固形分中のスルホン酸含量は1.8mmol/gであった。

【0038】参考例5

カーボンブラック(三菱化学(株)製 MA-100)20g、スチレン-無水マレイン酸共重合体(酸化;130、分子量9000)2g、ジエタノールアミン3g、ジエチレングリコール25g、水45gを、ジルコニアボールを粉碎メディアとして、ペイントコンディショナーで、2時間分散処理した。処理後、遠心分離によりゴミ、粗大粒子を除去した。

【0039】実施例1

参考例1で得られた乳化物88g、ジエチレングリコール7.5g、グリセリン1g、WATER RED3(オリエント化学工業(株)製)3.5gを混合した。得られた分散液を5ミクロンのフィルターで濾過してインクジェット用インクを得た。インクの粘度は3.2cpsであった。

実施例2

実施例1で参考例1で得られた乳化物の代わりに参考例2で得られた乳化物を使用した以外は実施例1と同様に実施した。インクの粘度は2.6cpsであった。

実施例3

参考例3で得られた染料を包含した乳化物91g、ジエ

チレングリコール8.0g、グリセリン1gを混合した。得られた分散液を5ミクロンのフィルターで濾過してインクジェット用インクを得た。インクの粘度は3.0cpsであった。

【0040】実施例4

実施例3で、参考例3で得られた乳化物の代わりに参考例4で得られた乳化物を使用した以外は実施例3と同様に実施した。インクの粘度は3.1cpsであった。

実施例5

参考例5で得られた顔料分散物17g、参考例1で得られた乳化物75g、ジエチレングリコール7.0g、グリセリン1gを混合した。得られた分散液を5ミクロンのフィルターで濾過してインクジェット用インクを得た。インクの粘度は3.5cpsであった。

実施例6

実施例5で、参考例1で得られた乳化物の代わりに参考例2で得られた乳化物を同量使用した以外は実施例5と同様に実施した。インクの粘度は3.5cpsであった。

【0041】比較例1

水溶性染料であるWATER YELLOW 1(オリエント化学工業(株)製)3.5g、エタノールアミン2g、ジエチレングリコール10g、グリセリン3g、イオン交換水81.5gを混合した。得られた分散液を5ミクロンのフィルターで濾過してインクジェット用インクを得た。インクの粘度は2.5cpsであった。

【0042】(評価方法)得られたインクをMJ830C(セイコーエプソン(株)製)を用いて印字し、種々の特性を以下の基準で評価した。

1. にじみ

再生紙に印字後、1時間放置した。その後、文字のにじみ具合を、顕微鏡および目視で観察し、以下の基準で評価した。

- しみなし
- △ 若干しみあり
- × かなりしみ

2. インキの定着性

表面処理していないPETフィルムに印字後、1分間放置した。その後、印字した部分を指で擦り、インクの定着度合いを目視にて評価した。

- ほとんどインクがとれない
- △ インクが一部とれる
- × インクのほとんどがとれる

3. 耐水性

再生紙に印字後、1時間放置した。その後、印字した部分を紙ごと水中に10秒間浸し、引き上げた。インクのしみ具合、濃さを目視にて評価した。

- しみ具合、濃さに変化なし
- △ しみが若干でる あるいは 印字が若干薄くなる
- × しみ大 あるいは 印字がかなり薄くなる

【0043】結果を表1に示した。本発明の水系インクは、再生紙など特に表面処理していない普通の紙に対して、滲みがなく、耐水性に優れ、かつ、インクの定着性

にも優れることが判る。

【0044】

【表1】

		インクの表面張力 (dyne/cm)	インクの滲み	インクの定着性	耐水性
実施例	1	31.0	○～△	○～△	○
	2	32.1	○～△	○～△	○
	3	33.0	○	○	○
	4	29.0	○	○	○
	5	30.0	○～△	○～△	○
	6	30.1	○～△	○～△	○
比較例	1	30.9	△	×	×

【0045】

【発明の効果】本発明の水系インクは、インクの滲みが少なく、耐水性に優れ、かつインクの定着性にも優れ

る。インクジェット記録用のインクなどに有用な水系インクである。

フロントページの続き

(72)発明者 石川 克廣

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内